Requested document:

EP0891244 click here to view the pdf document

# SHAPED BODY MADE OF IMPREGNATED WOOD

Patent Number: W09736720

**Publication** 

date:

1997-10-09

Inventor(s):

RETTENBACHER MARKUS [AT]; MUNDIGLER NORBERT [AT] RETTENBACHER MARKUS [AT];; MUNDIGLER NORBERT [AT]

Applicant(s):

Patent:

EP0891244 (WO9736720), B1

Application

Number:

WO1997EP01603 19970329

**Priority Number** 

(s):

AT19960000582 19960401; CH19960003166 19961223

**IPC** 

Classification:

B27K3/15; B27K3/34; B27K3/36; B27K3/50

EC

Classification:

B27K3/15, B27K3/34, B27K3/36, B27K3/50

Equivalents:

AU2293097, 

AU711205, BR9708469, CA2249273, CZ9803136,

DE29780342U, DE59702820D, DK891244T, ES2154897T, JP2000507513T,

JP3418623B2, NO309075B, NO984425, PL328971

Cited

DE3942136; NL23392C; FR2647388; WO9411167; US1991752; WO9504111;

Documents:

JP6071614; JP54057532; SU1701521; JP1174401; SU1288063

### **Abstract**

The invention concerns a shaped body made of wood which is impregnated with a biodegradable polymer and/or solid natural resin or drying (setting) oil. Wax, fats, salts and/or flame-retardants can also be added to the impregnating agent. The shaped body is pre-heated to a temperature of between 100 and 150 DEG C, optionally placed under vacuum, and immersed in a melt of the impregnating composition. The shaped body remains in this melt - preferably at an excess pressure of between 3 and 20 bar, in particular between 8 and 12 bar - for between 15 and 120 minutes, preferably for between 30 and 90 minutes. The shaped body is then removed from the melt and any remaining melt is eliminated from the surface of the shaped body which is finally cooled.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B27K 3/15, 3/34, 3/36, 3/50

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/36720

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

9. Oktober 1997 (09.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01603

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. März 1997 (29.03.97)

(30) Prioritätsdaten:

A 582/96 3166/96

1. April 1996 (01.04.96) AT 23. December 1996 (23.12.96) CH

(71)(72) Anmelder und Erfinder: RETTENBACHER, Markus [AT/AT]; Unterthumstrasse 138, A-5412 Puch (AT). MUNDIGLER, Norbert [AT/AT]; Hötzendorfgasse 3,

(74) Anwalt: PATENTBÜRO BÜCHEL & PARTNER AG; Letzanaweg 25, FL-9495 Triesen (LI).

A-3423 St. Andrä/Wördern (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES (Gebrauchsmuster), FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT (Gebrauchsmuster), RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SHAPED BODY MADE OF IMPREGNATED WOOD

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER AUS IMPRÄGNIERTEM HOLZ

### (57) Abstract

The invention concerns a shaped body made of wood which is impregnated with a biodegradable polymer and/or solid natural resin or drying (setting) oil. Wax, fats, salts and/or flame-retardants can also be added to the impregnating agent. The shaped body is pre-heated to a temperature of between 100 and 150 °C, optionally placed under vacuum, and immersed in a melt of the impregnating composition. The shaped body remains in this melt - preferably at an excess pressure of between 3 and 20 bar, in particular between 8 and 12 bar for between 15 and 120 minutes, preferably for between 30 and 90 minutes. The shaped body is then removed from the melt and any remaining melt is eliminated from the surface of the shaped body which is finally cooled.

### (57) Zusammenfassung

Ein Holz-Formkörper wird mit einem biologisch abbaubaren Polymer und/oder festem Naturharz, bzw. trocknendem (härtendem) Öl imprägniert. Dem Imprägnierungsmittel können auch Wachse, Fette, Salze und/oder Flammhemmmittel zugesetzt sein. Der Formkörper wird auf eine Temperatur von 100-150 °C vorgewärmt, gegebenenfalls unter Vakuum gesetzt und in die aus der Imprägnierungszusammensetzung gebildete Schmelze eingetaucht. Dort verbleibt er - vorzugsweise unter einem Überdruck von 3-20, insbesondere 8-12 bar - 15-120, vorzugsweise 30-90 Minuten lang, wird anschliessend aus der Schmelze entfernt, von ihr oberflächlich befreit und ausgekühlt.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL	Amenica	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM		FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AT	Osterreich	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU.	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
AZ	Aserbaidschan	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina		Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BB	Barbados	GH GN	Guines	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien		Griechenland	.,,,,,,	Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF	Burkina Faso	GR	•	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	1S	Island	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	(T	Italien	NE	Niger	UZ.	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan		Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL		YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen Neuseeland	. zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	*.*	. 211	Zimbedie
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumânico		
CZ ·	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Formkörper aus imprägniertem Holz

Die Erfindung betrifft einen Formkörper aus imprägniertem Vollholz. Schon seit altersher hat man Holz mit verschiedenen Substanzen imprägniert, hauptsächlich gegen Pilze und Insekten, zur Verringerung der Wasseraufnahme beziehungsweise Verbesserung des Quellverhaltens, so zum Beispiel mit Teeröl (für Holzpflaster), Paraffin und Wachsen, oder mit Mischungen von Montanwachs und Kunstharzlösungen (Alkydharzen), wobei aber das Problem in der Entfernung des Lösungsmittels (z.B. Trichlorethylen) aus dem imprägnierten Vollholz besteht. Zur Herstellung von Lagerscheiben hat man auch Holz mit Schmieröl imprägniert.

Besser gelingt dies, insbesondere für eine Dimensionsstabilisierung und Erhöhung der Härte, mit wasserlöslichen Phenol- oder Harnstoff-Formaldehydharzen; doch bewirken diese im allgemeinen nur eine Verzögerung, aber nicht eine Unterbindung der Quellung, hingegen aber eine Reduktion der Zugfestigkeit. Sie werden daher in der Regel nur bei Furnieren angewendet, die gegebenenfalls anschliessend als Schichtpressstoffe weiter verarbeitet werden. Ausserdem führt die Kombination von Holz mit Harnstofformaldehydharz, aber auch mit anderen Kunststoffen zu duroplastischen Werkstoffen, die nach der Formgebung und anschliessender Quervernetzung nicht mehr thermoplastisch verformt werden können, sowie nicht mehr bioabbaubar sind und daher ein Entsorgungsproblem darstellen.

Bekannt geworden ist ferner die Imprägnierung von Furnieren mit Farbstoff und Polyethylen- oder Polypropylenglykol, sowie mit einer wässrigen Lösung von Stärke, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylacetat zur Herstellung von aus einzelnen Furnieren zusammengeklebten, gefärbten Schichtkörpern (JP-A54-117004 oder JP-A55-034931), aber auch die Imprägnierung nur der Schnittkante von Holz vor dem Furnierschälvorgang zwecks Kantenverfestigung, und zwar wiederum mit wässrigen Lösungen von Stärke, Gelatine, Polyvinylacetat, Natriumalginat, Polyvinylpyrrolidon, Resol, Melamin- oder Harnstoffharz, Monomeren wie Acryl- oder

Metacrylsäureestern, Styrol, Vinylacetat, Acrylamid oder -nitril etc. (JP-A54-026317).

Schliesslich ist auch die Imprägnierung von Holz oder porösen Gesteinsmaterialien mit einer wässrigen Polyvinylacetatlösung unter Vakuum und anschliessend Anwendung von geringem Überdruck bekannt geworden, wobei gegebenenfalls Wachs und/oder Biocide zugesetzt werden (FR-A2505187).

Alle diese Methoden der Herstellung imprägnierter Holzformkörper haben aber den Nachteil, dass die Entfernung der verwendeten Lösungsmittel (auch Wasser!) einerseits zeit- und energieaufwendig ist, andererseits wiederum einen - wenn auch geringfügiger als vorher - porösen Formkörper hinterlässt.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, einen imprägnierten, biologisch abbaubaren Vollholz-Formkörper zu schaffen, dessen Poren weitestgehend gefüllt sind, und der aber verhältnismässig leicht und ohne besondere Nachbearbeitung hergestellt werden kann, und die Nachteile der herkömmlichen Kombinationen aus Holz und Kunststoffen in Bezug auf Bioabbaubarkeit und Thermoplastizität überwindet. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss erstmalig in überraschender Weise dadurch gelöst, dass der Formkörper mit einem biologisch abbaubaren, thermoplastischen Polymeren insbesondere ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels - imprägniert ist, und/oder mit wenigstens einer der folgenden Substanzen: einem - vorzugsweise, gegebenenfalls bis zu 50°C, festen - Naturharz; einem trocknenden oder halbtrocknenden (härtenden) Öl; einem quervernetzende Eigenschaften (wie trocknende Öle) aufweisenden Fettsäureester.

Als Naturharz wird insbesondere ein Monomer aus der Gruppe Tallharz, Dammar, Kopal; aber auch Balsamharz oder Tallöl; als Öl, insbesondere geblasenes (voroxidiertes) Leinöl oder Holzöl, gegebenenfalls mit Zusatz eines Trockenmittels (Sikkativs); als Fettsäureester insbesondere ein solcher, der bei der Tallölaufarbeitung zu Tallharz anfällt, verwendet.

Im Sinne der Erfindung sollen als Polymere, Naturharze, Öle bzw. Fettsäureester insbesondere solche gewählt werden, die bei der Beladungstemperatur flüssig sind, und vorzugsweise das Holz nicht angreifen. Besonders bevorzugt sind Substanzen, die unter der Temperatur, bei der das Holz angegriffen wird, verhältnismässig niedrig viskos sind. Der Fachmann wird eine solche Mischung von Imprägnierungsmitteln und allfälligen Zusatzstoffen wählen, dass ein zu imprägnierender Vollholzteil in Abhängigkeit von seiner Porigkeit innerhalb angemessener Zeit - gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum und/oder Druck - den gewünschten Durchdringungsgrad erreicht. Unter "angegriffen" ist im Sinne der Erfindung jede unerwünschte Veränderung der Eigenschaften zu verstehen, insbesondere Verfärbung; Zersetzung durch chemische Reaktion, insbesondere bei extremen pH-Wert-Änderungen; Quellung oder Schrumpfung (soferne unerwünscht); Porenbildung etc. Es ist selbstverständlich, dass manche erfindungsgemässe. thermoplastische Werkstoffe zur Imprägnierung bestimmter Holzarten geeignet sein mögen, für andere nicht. Z.B. mögen geringfügige Verfärbungen bei dünkleren Hölzern noch akzeptabel sein; gewisse Hölzer mögen gegen bestimmte pH-Wert-Änderungen unempfindlicher sein als andere, etc.

In den letzten Jahren sind auf Grund der Umweltdiskussion eine Menge verschiedener biologisch abbaubarer Werkstoffe auf der Basis von Naturstoffen wie auch fossilen Quellen entwickelt worden, von denen viele sogar hydrophilen Charakter zeigen und wie viele Naturstoffe und insbesondere auch Holz in der Lage sind, Wasser aufzunehmen und abzugeben. Diese Werkstoffe enthalten entsprechend der relativen Umgebungsfeuchte gewisse Prozentsätze an Wasser und sind daher zur Kombination besser geeignet als Kunststoff im herkömmlichen Sinn. Ihr hydrophiler Charakter erleichtert auch das Eindringen in die Holzmatrix, wobei die Eigenschaften von Holz nicht völlig überdeckt sondern nur ergänzt werden.

Für biologisch abbaubare Polymere sind beispielhaft folgende Substanzen zu nennen: Polyhydroxybuttersäuren, Polycaprolactone, Polymilchsäuren, Polyester auf der Basis von Diolen und Dicarbonsäuren, Polyamide,

Polyesterurethane, chemisch modifizierte natürliche Polymere wie z.B. Celluloseacetate.

Weitere Zusatzstoffe, z.B. verschiedene Fette, Öle, Wachse, aber auch Lignin oder Alkohole, insbesondere zu den Naturharzen, Ölen, bzw. Fettsäureestern, werden verwendet, um im fertig imprägnierten Vollholz-Formkörper bestimmte Eigenschaften zu erzeugen, ohne die Thermoplastizität oder Bioabbaubarkeit wesentlich einzuschränken. Insbesondere können auch gehärtete oder modifizierte, tierische und pflanzliche Fette, z.B. hydrierte Pflanzenfette, epoxidierte Öle, Wollfett, Talg, aber auch Salze verschiedener Fettsäuren, wie z.B. Stearinsäure, Behensäure, Laurinsäure etc. zum Einsatz gelangen.

Schliesslich können auch verschiedenste Salze, wie z. B. Phosphate, Borate, Sulfate, Chloride, Silikate mitverwendet werden, indem sie mit der Schmelze in das Holzgefüge eingebracht werden. Sie haben einen positiven Einfluss auf die Verringerung des Quell- und Schwindverhaltens, wirken aber auch flammhemmend und/oder fungizid.

Auch Glycerin wird als "Lösungsmittel", Weichmacher oder Feuchthaltemittel eingesetzt; Alkali- und Erdalkaliresinate wirken als Trockenstoff, aber auch als Benetzungsmittel und Emulgatoren und fördern dadurch das Eindringverhalten der Harze ins Holz.

Manche der Harze werden bevorzugt in Kombination mit Wachs und/oder einem trocknenden Öl verwendet, die bei Zimmertemperatur hart bzw. fest und sogar spröde sind bzw. werden, bei höheren Temperaturen jedoch erweichen und vorzugsweise anschliessend ein signifikantes Viskositätsgefälle aufweisen, so dass noch bei Temperaturen die Beladung stattfinden kann, bei welchen Holz noch gar nicht oder nur geringfügig angegriffen wird. Die Sprödigkeit einiger der genannten Substanzen wird durch die feine Verteilung in der Holzmatrix kompensiert.

Die Viskosität der Imprägnierungszusammensetzung bei der Beladungstemperatur sollte unter 20 dPas, zweckmässigerweise unter 10 dPas WO 97/36720 PCT/EP97/01603

(der Viskosität von Glycerin bei Raumtemperatur), insbesondere unter 1 dPas liegen (Wasser hat bei Raumtemperatur 0.01 dPas). Während die Poren in Vollholz in der Grössenordnung von einigen µm liegen, haben die erfindungsgemässen Harze oder Polymere eine Grösse von einigen nm. Je kleiner die Moleküle sind, desto rascher und tiefer dringen sie in das Holz ein. Die grössten - insbesondere polymeren - Teilchen werden bei der jeweiligen Behandlungstemperatur und -dauer nur in die obersten Schichten der Oberfläche eindringen; genau das bietet aber den Vorteil, dass die Oberflächeneigenschaften des erfindungsgemässen Formkörpers - insbesondere hinsichtlich Härte und Optik (z.B. Polierfähigkeit!) - verbessert werden, ohne die termoplastische Verformbarkeit zu beeinträchtigen. Darüber hinaus wird das Ausdiffundieren der kleineren Moleküle bei erhöhter Temperatur aus dem Inneren wirkungsvoll verhindert.

Als Wachse werden bevorzugt solche aus der Natur, wie z.B. Carnaubawachs, Bienenwachs oder Montanwachs, verwendet. Wachse zeigen noch günstigere Verarbeitungsbedingungen, wie eine meist niedrigere Schmelztemperatur und ein noch stärkeres Viskositätsgefälle bei Temperaturerhöhung. Die Kombination von Wachs und Harz zeigt gute Verarbeitungs- und Endprodukteigenschaften, da die unangenehme Eigenschaft von preisgünstigem Balsamharz, bei Zimmertemperatur klebrig zu sein, durch die Verwendung von Wachsen kompensiert wird. Andererseits neigen Wachse allein bei etwas erhöhten Verwendungstemperaturen zum Ausschwitzen, was wiederum durch die in der Mischung anwesenden Naturharze unterdrückt wird.

Lein- und Holzöl sind vor der "Trocknung" (Härtung durch Polymerisation) schon bei Zimmertemperatur flüssig, wobei sich die Viskosität bei Temperaturerhöhung weiter verringert. Ein bei Zimmertemperatur eine Viskosität von 90 dPas aufweisendes Leinöl zeigt bei einer Temperaturerhöhung von nur 30°C einen Viskositätsabfall auf 15 dPas. Diese geringe Viskosität in Verbindung mit der geringen Molekülgrösse - da es sich ja ebenfalls vorerst um ein Monomer handelt - unterstützt den Imprägnierungsvorgang erheblich. Die Kombination von solchem Öl mit Harz

erlaubt die Herstellung nahezu linoleumartiger Formkörper in einer nativen Holzmatrix.

Um die Polymerisationsreaktion (Trocknung) der verwendeten Öle katalytisch zu beschleunigen, werden als Trockenmittel sogenannte Metallseifen auf Basis eines oder mehrerer Metalle (in Kombination) eingesetzt, insbesondere Cobalt-, Zink- und Manganresinate, -oktoate, -linoleate und -naphthenate.

Überraschend war bei der Kombination von bioabbaubaren, zum Teil hydrophilen Thermoplasten und dem hydrophilen Duroplasten Holz, dass es zu Produkten, Formteilen oder Werkstoffen kommt, bei denen die charakteristischen Eigenschaften von Holz, inbesondere hinsichtlich der Wasseraufnahme bzw. -abgabe, Bioabbaubarkeit, sowie der bekannt exzellenten mechanischen Eigenschaften nicht verloren gingen. Dem Holz wurden die Eigenschaften Thermoplastizität, verbesserte Oberfläche und in einzelnen Fällen raschere Bioabbaubarkeit hinzugefügt; dadurch sind für solche Formteile völlig neue Einsatzgebiete eröffnet worden.

Die Quellung und Schwindung von Holz ist eine Eigenschaft, die seinen Einsatz in vielen Fällen wesentlich einschränkt, und wird durch das erfindungsgemässe Verfahren um mindestens 50 % verringert. Dadurch verringern sich die aufwendigen Massnahmen in der Verarbeitung, z.B. Mehrfachverleimungen, Nut- u. Federverbindungen und das Berücksichtigen von Dehnungsfugen.

Je höher die für die Durchtränkung der Vollholzteile gewählten Temperaturen liegen, je besseres Vakuum vor der Imprägnierung bzw. je höherer Luft-, Gasoder Dampfdruck während oder nach der Imprägnierung angelegt werden kann, umso schneller und vollständiger erfolgt das Durchdringen der Holzmatrix mit den thermoplastischen Werkstoffen.

Für die Herstellung der Formkörper kann Holz der unterschiedlichsten Art verwendet werden. Ob mit Hart- oder Weichholz, mit sehr dünnwandigen oder stärkeren Holzteilen gearbeitet wird, hängt vorwiegend von den Anforderungen des Endproduktes ab. Z.B. werden Eukalyptus- und Pappelholz als

WO 97/36720 PCT/EP97/01603

schnellwachsende Plantagenhölzer vorwiegend für die Zellstofferzeugung oder als Energielieferanten verwendet. Ihr schneller Wuchs ergibt nur eine geringe Gesamt- und Oberflächenhärte. Durch die erfindungsgemässe Behandlung können diese Hölzer aber auch für höherwertige Anwendungen, z.B. im Fussboden- und Fensterbereich, herangezogen werden und daher teurere und immer weniger verfügbare, hochwertige Naturhölzer ersetzen.

Ein gutes Beispiel für die Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Holz ist auch die Buche, die mit den beschriebenen Schmelzen leicht zu beladen ist und dabei eine wesentliche Verbesserung der Dauerhaftigkeit, Standfestigkeit und auch der Resistenz gegen Mikroorganismen erreicht.

Holz ist von Natur aus nur sehr wenig thermoplastisch. Die erfindungsgemässen Formkörper hingegen sind den herkömmlichen Techniken der thermoplastischen Umformung, wie Prägen, Pressen, Biegen, Formen, ähnlich leicht zugänglich wie herkömmliche Kunststoffteile. Dieses thermoplastische Umformen erfolgt weitgehend ohne Zerstörung der inneren Holzstruktur, so dass in bestimmten Fällen sogar die Holzmaserung vollkommen erhalten bleibt.

Durch die Auswahl der Art und Menge der Werkstoffe und allfälliger Zusatzstoffe, sowie der Verfahrensparameter, wie Temperatur und Druck, können die Eigenschaften der erfindungsgemässen Vollholz-Formkörper in weiten Grenzen variiert werden. Dazu gehört z.B. die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus, der z.B. durch die Verwendung von langsam abbaubaren Stoffe, wie z.B. Celluloseacetat, gegenüber Holz sogar noch verzögert werden kann. Aber auch das spezifische Gewicht der Formteile kann in einem weiten Bereich verändert werden. Dies geht von sehr geringer Beladung von leichtem Holz (Dichte 0,2 t/m3) bis hin zu einer völlig beladenen Holzmatrix mit ca. 1,5 t/m3. Ein oftmals gewünschter Effekt, vor allem bei Weichholzteilen, ist die drastische Erhöhung der Oberflächenhärte durch die Einlagerung eines erfindungsgemässen Werkstoffes in die Holzmatrix, so dass von Natur aus weiche Hölzer auch für hochwertige-Fussböden geeignet sind.

Um den Nachteil der leichten Entflammbarkeit der mit Harzen, Wachsen und eventuell Ölen beladenen Holzteile zu begegnen, werden der Beladungsschmelze Flammhemmungsmittel, wie z.B. Ammoniumphosphat und Zinkborat beigefügt, wobei Glycerin als Lösungsvermittler dienen kann.

Eine mögliche Verfahrensweise wäre das vollständige Eintauchen des vorzugsweise vorher evakuierten - Holzteiles in den geschmolzenen Werkstoff
und das sofortige Anlegen eines Überdrucks, was wesentlich rascher zu dem
gewünschten Ergebnis einer vollständigen und gleichmässigen Verteilung des
thermoplastischen Werkstoffes in der Holzmatrix führt. Eine weitere
Verbesserung des Imprägnierungsverfahrens kann dadurch erreicht werden, dass
der Vollholz-Formkörper vorgetrocknet wird, wodurch der flüssige Werkstoff
auch in tiefere, vorher von Wassermolekülen besetzte Holzschichten eingesaugt
wird.

Die so erhaltenen Formstücke lassen sich wie Holz verarbeiten, mit der zusätzlichen Eigenschaft der termoplastischen Verformbarkeit, obwohl sie noch immer leicht über die biologische Abbaubarkeit entsorgt werden können.

Den fertigen eventuell thermoplastisch nachverformten Teilen steht ein weites Einsatzgebiet offen. Den Einsatzbereichen Verpackung, Möbelbau, Fussboden, Fahrzeug- und Holzbau, Innenausbau, Spielwaren können noch beliebig viele Beispiele hinzugefügt werden.

### Beispiel 1:

Eine 120 mm lange, 80 mm breite und 25 mm dicke Weichholzplatte der Dichte 420 kg/m3 wird auf 150°C erhitzt und in ein geschmolzenes, 150°C warmes, niedermolekulares Polycaprolacton der Fa. Union Carbide eingetaucht; während 15 min wird Unterdruck angelegt. Anschliessend wird die Platte aus der Schmelze entnommen und 30 min lang in einer Druckkammer einem Gasdruck von 10 bar ausgesetzt, um den polymeren, biologisch abbaubaren Werkstoff in tiefere Holzschichten eindringen zu lassen. Die Platte kann bei 170°C dauerhaft verformt werden, wobei Wasserdampf unterstützend wirkt.

WO 97/36720 PCT/EP97/01603

# Beispiel 2:

Tallharz (Sacotan® 85 der Firma Krems Chemie, Erweichungstemperatur 80 - 85 °C) wird in einem offenen Gefäss aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 155 °C gebracht. In diese heisse Harzschmelze werden Holzteile der Länge: 250 mm, Breite: 80 mm, Dicke 15 mm eingebracht. Dieses Einbringen erfolgt in einem perforierten Korb, der die einzelnen Hölzer voneinander trennt, sodass die gesamte Oberfläche jedes Holzteils von flüssigem Harz umgeben ist, die Holzteile unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten werden, und das Entnehmen aus der heissen Harzschmelze möglich ist.

Nach dem Einbringen der Hölzer beginnt infolge der Erwärmung in den Holzteilen die enthaltene Feuchtigkeit zu verdampfen und die enthaltene Luft zu entweichen. Dieser Prozess dauert ca. 15 Minuten, während die Temperatur der Harzlösung bei 150 °C gehalten wird. Anschliessend wird das Gefäss verschlossen und ein Gasdruck von 9 bar angelegt, der das Harz in tiefe Holzschichten einbringen soll. Nach 1 Stunde Druckzeit wird entlastet und die beladenen Hölzer werden aus dem noch immer flüssigen Harz (125 °C) entnommen. Die während dieser Behandlung aufgenommene Menge an Harz kann durch Differenzwägung bestimmt werden:

Holzart	Gewicht vor der Beladung in Gramm	Gewicht nach der Beladung in Gramm	% Harz vom Gesamt- gewicht	% Harz vom Holz- gewicht
Esche	136	198	31	46
Birke	259	400	35	54
Eiche	152	169	10	11
Kiefer	266	466	42	75
Fichte	99	119	17	20
Erle	188	368	49	20 96
Linde	113	158	28	39
Buche	139	210	34	
Tanne	284	293	3	51 3

WO 97/36720				PCT/EP97/01603	
		- 10 -			
Lärche	196	201	2	2	
Ahorn	284	436	34	53	
Kirsche	361	<i>4</i> 11	12	14	

Das Harz hatte sich in der Holzmatrix homogen verteilt. Das Holz war den klassischen Holzbearbeitungsverfahren gut zugänglich. Die Farbveränderungen durch Temperaturbelastung und Harzeintrag (Veränderung der Lichtstreuung durch Hohlraumauffüllung) am Holz sind je nach Holzart unterschiedlich, aber doch bei jeder Holzart feststellbar. Der fertig beladene Holzteil (gehobelt) wird noch als leicht klebrig beurteilt.

Beim Einbringen des zwar darrtrockenen, aber doch mit einer Restfeuchte von ca. 10 % behafteten Holzes in die Harzschmelze wurde ein gewisses, durch das Verdampfen des Restwassers und das Austreiben der überschüssigen Luft bedingtes Aufschäumen beobachtet, das einem "Fritiervorgang" in der Lebensmittelindustrie nicht unähnlich ist. Dieses Verhalten kann reduziert oder ganz beseitigt werden, wenn - vorzugsweise vor dem Eintauchen der Holzteile in die Harzschmelze - im Behandlungsgefäss Unterdruck angelegt und/oder die Holzteile vorgeheizt werden.

### Beispiel 3:

Unter Beibehaltung der wesentlichen Versuchsbedingungen gemäss Beispiel 2 wurde lediglich das verwendete Holz vor dem Einbringen in die Harzschmelze auf ca. 150 °C vorgewärmt. Dies bewirkt einerseits ein Vortrocknen des Holzes, und andererseits ist die im Holz enthaltene Luft der Temperatur entsprechend entwichen.

Das so vorbehandelte Holz zeigte kein oder nur sehr geringes Aufschäumen mehr, und der Druckkessel konnte sofort nach dem Einbringen des Holzes verschlossen werden. Die Befürchtung, dass dieser Trocknungsvorgang die Beladungsmenge an Harz verringern könnte, konnte nicht bestätigt werden. Die festgestellten Beladungsmengen waren nahezu ident mit denjenigen nach Beispiel 2.

# Beispiel 4:

WO 97/36720

Um die Verfärbung des Holzes durch die Wärmebelastung zu minimieren, wurde ein Balsamharz verwendet, das bei 60 - 65 °C zu erweichen beginnt und bei 115 °C eine geringe Viskosität aufweist. Das Holz wurde eine Stunde bei 115°C vorbehandelt und in die Harzschmelze gleicher Temperatur eingebracht. Eine sehr kurze Beladungszeit von nur 15 min, allerdings bei 15 bar Druck, verringerte die Verfärbung des Holzes deutlich. Die Beladungsmenge an Harz entsprach weitgehend den Daten des Beispiels 2. Etwas unangenehm war allerdings, dass die harzbeladenen Holzteile auch noch bei Zimmertemperatur etwas klebrig sind, was wohl mit dem niedrigen Schmelzpunkt des Balsamharzes zusammenhängt.

### Beispiel 5:

Als Negativbeispiel aus dem Stand der Technik wurden die in Beispiel 1 beschriebenen Holzteile unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 2, jedoch nur mit Carnaubawachs, oder einem Montanwachs (Schmelzpunkt: 75°C) der Fa. Schlickum, beladen. Die Schmelzetemperatur betrug 155°C; das Holz wurde 60 Minuten bei 130°C vorgetrocknet; die Temperatur bei der Holzentnahme betrug 120°C.

Die Menge an aufgenommenem Wachs entspricht in etwa denjenigen, die bei Harz festgestellten worden waren. Bei Erhitzungsversuchen der wachsbeladenen Hölzer konnte allerdings ab etwa 80 °C eine unangenehm rasche Abgabe des flüssigen Wachses aus der Holzmatrix beobachtet werden.

### Beispiel 6:

Um die verbleibenden Nachteile der reinen Wachs- oder reinen Harzimprägnierung des Holzes zu minimieren, wurden die beiden Werkstoffe miteinander kombiniert. Erstaunlicherweise sind Wachse und Harze uneingeschränkt miteinander kombinierbar; sie bilden eine gemeinsame, klare Schmelze, die einen gemeinsamen Erweichungspunkt aufweist. Sie sind auch durch Abkühlung nicht mehr voneinander zu trennen.

66 % Tallharz (Sacotan® 85) und 34 % Montanwachs (Iscoblend® 207 der Firma Schlickum) wurden gemeinsam aufgeschmolzen und ergaben eine Erweichungstemperatur von ca. 80 °C. Die weiteren Bedingungen, um Holz mit dieser Kombination zu beladen, entsprachen den bei den vorangegangenen Beispielen angeführten Bedingungen. Die Beladungsmenge war mit den in der Tabelle des Beispiels 2 angegebenen Werten vergleichbar.

- 12 -

Die so erhaltenen beladenen Hölzer vereinen die positiven Eigenschaften der nur harz- oder nur wachsbeladenen Varianten. Der klebrige Eindruck von nur mit Harz beladenem Holz konnte durch den Einsatz von Wachs ausreichend abgeschwächt werden; andererseits ist das "Ausschmelzen" von reinen wachsbeladenen Hölzern bei Temperaturerhöhung entscheidend verringert.

Holzart	Brinellhärte vor der Beladung HB // (N/mm <sup>2</sup> ) parallel zur	der Beladung HB // (N/mm <sup>2</sup> )	Verringerung der Quellung und Schwindung in %
Esche	60	90	50
Kiefer	40	70	40
Erle	. 30	75	60
Buche	70	95	70
Fichte	30	55	30

# Beispiel 7:

Dem Nachteil von thermoplastischen Werkstoffen, aus dem Holz bei Überschreiten der Erweichungstemperaturen wieder in grösseren Mengen auszutreten, kann man aber auch mit Hilfe trocknender Öle begegnen. Diese liegen bei Beginn des Verfahrens noch als Monomere vor und diffundieren dementsprechend gut in die Holzmatrix ein. Anschliessend werden sie durch den Luftsauerstoff oxidiert, und das Erweichen bei Temperaturerhöhung wird dementsprechend behindert.

Ein Holzteil wurde bei 130 °C 60 min lang vortemperiert und in ein auf 140°C vorerwärmtes, geblasenes (voroxidiertes) Leinöl ("90 P" der Firma Lechner u. Crebert) eingebracht. Die sonstigen Versuchsbedingungen entsprachen denjenigen des Beispiels 2. Die Holzentnahme erfolgte bei 115 °C. Durch Differenzmessung wurden folgende Beladungsmengen festgestellt:

Holzart	Gewicht vor der Beladung in Gramm	Gewicht nach der Beladung in Gramm	%Öl vom Gesamt- gewicht	%Öl vom Holz- gewicht
Esche	127	187	32	47
Birke	258	382	32	48
Eiche	135	140	4	4
Kiefer	175	305	43	74
Fichte	110	123	11	12
Erle	183	338	46	85
Linde	110	164	33	49
Tanne	153	218	30	42
Lärche	206	214	. 4	4
Ahorn	279	411	32	47

Die Holzteile wurden einige Wochen bei Raumtemperatur der Luft ausgesetzt, sodass oberflächlich eine Oxidation des Leinöls stattfinden konnte und sich die Holzteile nicht mehr klebrig anfühlten.



Um die unvollständige und lange andauernde Oxidation des Leinöls zu beschleunigen, werden Harze bzw. Metallsalze verschiedener Harzsäuren und andere Trockenmittel zur Verbesserung der Härteeigenschaften eingesetzt. Die Rohstoffzusammensetzung der biologisch abbaubaren Werkstoffmischung war 70 % Leinöl, 14 % Zinkresinat, 15 % Kolophonium und 1% Cobaltoktoat. Sie wurde auf 150 °C erhitzt bis sich eine klare Lösung ergab. Die weiteren Arbeitsbedingungen der Holzbeladung entsprachen den vorangegangenen Versuchen.

Das Ziel dieser Rohstoffmischung war es, die Rohstoffe, die zur Linoleumherstellung verwendet werden, noch flüssig bzw als thermoplastische Stoffe in die Holzmatrix eindringen zu lassen und so die Eigenschaften von Holz und Linoleum miteinander zu verbinden bzw. quasi das Linoleum im Holz entstehen zu lassen.

# Beispiel 9:

Eine Rohstoffmischung bestehend aus 30 % Leinöl, 15 % Zinkresinat, 15 % Kolophonium, 20 % Carnaubawachs und 19 % biologisch abbaubarer Polyester (Skygreen®) und ca. 0.5% Manganresinat wird auf 150 °C erhitzt, so dass eine klare, aber gefärbte Lösung entsteht. Die sonstigen Beladungsbedingungen entsprechen dem Beispiel 2. Die Rohstoffkombination ergab Endprodukte mit folgenden Eigenschaften:

- · Ständig weitere Trocknung des Leinöls auch bei Verletzung der Holzoberfläche.
- · Der Harz- und Wachsanteil verbessert die Härte des Holzes.
- Der Wachsanteil vermindert die Klebrigkeit des Leinöls und des Harzes.
- Der Polyester verbleibt auf Grund seiner makromolekularen Struktur vorwiegend an der Oberfläche des Holzes.

Die Hölzer werden auf ihre Brinellhärte senkrecht zur Faserrichtung in Anlehnung an DIN EN 10003-1 und auf ihre Biegefestigkeit in Anlehnung an DIN 52186 geprüft:

	Brinellhärte		В	Biegefestigkeit	
	$N/mm^2$	Zunahme %	$N/mm^2$	Zunahme %	
Kiefer vorher	6.5		118		
Kiefer nachher	11.1	69,5	137	15.4	
Erle vorher	11.9		104		
Erle nachher	32.4	171.0	143	37.7	
Buche vorher	22.8		162		
Buche nachher	42.2	84.7	179	10.8	
Esche vorher	23.9		149		
Esche nachher	38.1	59.4	159	7.0	

Die beladenen Holzstücke wurden in eine Presse eingebracht, in der bereits auf 140°C vorgeheizte Prägeplatten lagen. Die Presse wurde langsam geschlossen und 2 min bei einem Pressdruck von 50 bar gehalten. Die so nachgeformten Teile hatten ein 2 mm tief eingeprägtes Waffelmuster bei unzerstörter, geschlossener Oberfläche und unbeschädigten Kanten. Auf diese Weise thermoplastisch verformte Hölzer können z.B. als Treppenbelag verwendet werden.

# Beispiel 10:

Um das Eindringen des Polyesters noch zu verbessern und die Möglichkeit der Beladung auch von längeren Hölzern zu gewährleisten, wurde die Oberfläche der Holzteile dieses Beispiels kurz vor deren Einbringen in die geschmolzenen Rohstoffe mit feinsten Nadeln bis zu einer Tiefe von etwa 3 mm perforiert. Die Behandlungsbedingungen, wie auch die Rohstoffzusammensetzung, entsprachen dem vorangegangenen Beispiel. Die Eindringtiefe auch von höhermolekularen, thermoplastischen Werkstoffen kann durch feinste Perforation genau gesteuert werden. Die Perforation kann so ausgeführt werden, dass makroskopisch keine Oberflächenverletzung sichtbar ist. Mit dieser Möglichkeit ist die "Holzbeladung" auch für wesentlich grössere Holzdimensionen und für von Natur aus schlecht beladbare Hölzer durchführbar.



# Beispiel 11:

Möchte man Vollholz vollständig mit thermoplastischen Werkstoffen beladen, werden die Vollholzteile vor der Beladung evakuiert; ohne den Unterdruck aufzuheben wird wie im Beispiel 9 verfahren, indem die dort beschriebene Schmelze in den evakuierten Beladungskessel eingebracht wird. Anschliessend wird bei 150°C 1 h lang ein Beladungsdruck von 9 bar gehalten, wodurch die Schmelze sich besonders gleichmässig auch im Inneren des Formkörpers verteilt.

- 16 -

# Beispiel 12:

Möchte man Vollholz nicht quantitativ beladen, sondern nur die Zellwände modifizieren, um vor allem das Quell- und Schwindverhalten zu beeinflussen, nicht aber die Härte wesentlich zu verändern, geht man folgendermassen vor:

Die Bedingungen und die Rohstoffmischung entsprechen dem Beispiel 8. Das noch unbehandelte, in das Beladungsgefäss eingebrachte Holz wird vor dem Einbringen der geschmolzenen Werkstoffe während 15 min einem Luftdruck von 4 bar ausgesetzt und anschliessend ohne Druckabbau wie in Beispiel 8 fortgefahren. Der Einpressdruck wird auf 15 bar eingestellt und während 100 min aufrecht gehalten. Das "Vorspannen" der Holzteile unter Druck bewirkt, dass nach der Entspannung durch das Entweichen der komprimierten Luft auch die flüssigen Rohstoffkomponenten mitausgepresst werden und so die Hohlraumbefüllung verhindert wird. Lediglich die Zellwände werden mit den Substanzen beladen. Eine spätere plastische Umformung der Vollholzteile ist dadurch noch leichter durchführbar, insbesondere dann, wenn nur die Oberfläche durch Prägung -also durch Verdrängen bzw. Verdichten bestimmter Teile- weiter gestaltet werden soll.

### Beispiel 13:

Besonders bevorzugt ist auch die Kombination aus Naturharz, Wachs und einem biologisch abbaubaren Polyester, z.B. in Form eines Polylaktids. Die Beladungsschmelze besteht aus 65 % Erkazit 415 (Fa. Kraemer), 25 % Isco-Blend 231 (Fa. Schlikum) und 10 % EcoPLA (Fa. Cargill). Die Beladungsbedingungen entsprechen den vorangegangenen Beispielen. Das

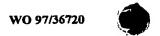
Polylaktid legt sich als geschlossener Überzug über die Holzoberfläche mit nur geringer (2 mm) Eindringtiefe.

# Beispiel 14:

Das sogenannte Fixieren der "gequollenen" Holzstruktur durch das Verdrängen des Wassers und das gleichzeitige Einlagern von thermoplastischen Werkstoffen in die Zellstruktur des Holzes ergibt ein noch wesentlich verringertes Quell- und Schwindverhalten. Um dies zu erreichen wird folgende Vorgangsweise gewählt:

Die Holzteile werden vor dem Einbringen in die Schmelze so konditioniert, dass der sogenannte Fasersättigungspunkt (Wassergehalt je nach Holzart zw. 12 u. 20 Gew. % Wasser) erreicht wird. Die Schmelzezusammensetzung entspricht dem Beispiel 9. Die Schmelzetemperatur beträgt 140 Grad Celsius. Die Holzteile werden ohne Vortemperierung rasch in die Schmelze eingebracht. Das Druckgefäss wird rasch geschlossen, ohne dass noch erhebliche Mengen an Wasserdampf entweichen können. Anschliessend wird sofort ein Druck von 6 bar angelegt. Dieser etwas geringere Verfahrensdruck wird gewählt, da die Holzmatrix durch das Vorhandensein von erheblichen Wassermengen leicht verformt (Kollabieren von Holz) werden könnte.

Nach 120 Minuten wird das Holz bei unveränderter Schmelzetemperatur entnommen. Bei der Entnahme ist ein starkes Austreten der überschüssigen Luft, aber vor allem des Wasserdampfes zu beobachten. Durch das zur gleichen Zeit stattgefundene Verdrängen des Wassers und Ersetzen durch thermoplastische Werkstoffe und der Fixierung des Quellzustandes infolge Erstarrung, konnte das Quell- und Schwindverhalten aller getesteter Holzarten (Buche, Erle, Birke, Ahorn) um mindestens 75 % verringert werden.



# **PATENTANSPRÜCHE**

- 1. Formkörper aus imprägniertem Vollholz, dadurch gekennzeichnet, dass er mit wenigstens einer der folgenden Substanzen imprägniert ist:
  - a. einem biologisch abbaubaren Polymer;
  - b. einem Naturharz, das vorzugsweise gegebenenfalls bis zu 50°C fest ist, wie z.B. ein Monomer aus der Gruppe Tallharz, Dammar, Kopal; aber auch Balsamharz oder Tallöl;
  - c. einem trocknenden oder halbtrocknenden (härtenden) Öl, insbesondere geblasenen (voroxidierten) Leinöl oder Holzöl, gegebenenfalls mit Zusatz eines Trockenmittels (Sikkativs);
  - d. einem Fettsäureester, insbesondere aus der Tallölaufarbeitung zu Tallharz.
- 2. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnierungsmittel wenigstens eine der folgenden Substanzen enthält: Polyhydroxybuttersäuren, Polycaprolactone, Polymilchsäuren, Polyester auf der Basis von Diolen und Dicarbonsäuren, Polyamide, Polyesterurethane; chemisch modifizierte, natürliche Polymere wie z.B. Celluloseacetate.
- 3. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnierungsmittel wenigstens eine der folgenden Substanzen enthält: Wachse, insbesondere Carnaubawachs, Bienenwachs, Montanwachs; Lignin, höhere Alkohole; gehärtete oder modifizierte, tierische und pflanzliche Fette, z.B. hydrierte Pflanzenfette und epoxidierte Öle; Wollfett, Talg; Salze verschiedener Fettsäuren, wie z.B. der Stearinsäure, Behensäure, Laurinsäure; Flammhemmungsmitteletzteres gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen eines Lösungsvermittlers, wie z.B. Glycerin.
- 4. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierungszusammensetzung aus





- PCT/EP97/01603
- 10-80, vorzugsweise 20-60 Gew.% Naturharz;
- 10-40, vorzugsweise 15-35 Gew.% Wachs;
- 10-50, vorzugsweise 20-40 Gew.% trocknendem Öl;
- 0.25-20 Gew.% Trockenmittel, insbesondere Cobalt-, Zink- und Manganresinate, -oktoate, -linoleate und -naphthenate; und
- 10-30, vorzugsweise 15-25 Gew.% eines biologisch abbaubaren Polymeren besteht.
- Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Holzteil auf eine Temperatur von 100-150°C vorgewärmt, gegebenenfalls unter Vakuum gesetzt und in die aus der Imprägnierungszusammensetzung gebildete Schmelze eingetaucht wird, worauf vorzugsweise die Schmelze unter einen Überdruck von 1-100, insbesondere 2-20 bar gebracht und 10-120, vorzugsweise 30-90 Minuten unter Druck und Temperatur belassen, sowie anschliessend aus der Schmelze entfernt, gegebenenfalls von ihr oberflächlich befreit und ausgekühlt wird.
- 6. Verwendung von mit thermoplastischen Werkstoffen imprägnierten Vollholzteilen für die Herstellung thermoplastisch verformbarer Vollholzteile.



nal Application No PCT/EP 97/01603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 B27K3/15 B27K3/34

B27K3/36

B27K3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC  $6-827\,\mathrm{K}$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	DE 39 42 136 A (D. WALDBACH-BERNHARDT) 27 June 1991 see the whole document	1,3
X	NL 23 392 A (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 15 July 1930 see page 1, line 7 - line 11 see page 1, line 41 - line 48; examples 2,3	1,2,5
X	FR 2 647 388 A (LAMELLUX-BOURDARIE) 30 November 1990 see the whole document/	1,2

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventive step when the document is taken alone
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled
'P' document published prior to the international filing date but	in the art.
later than the priority date claimed	"A" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 August 1997	26.08.97
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Faxc (+ 31-70) 340-3016	Fletcher, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Further documents are listed in the continuation of box C.

X Patent family members are listed in annex.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No PCT/EP 97/01603

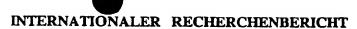
		PCT/EP 9//01603
C.(Continua Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Caugory	Clearen of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Kelevalt in class 190.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-123673 XP002036983 & JP 06 071 614 A (MOKUZAI SEINO KOGYO GIJUTSU KENKYU) , 15 March 1994 see abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 83 (C-052), 18 July 1979 & JP 54 057532 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 9 May 1979, see abstract	1,2
X	WO 94 11167 A (HUNGBAU KFT) 26 May 1994 see page 3, line 10 - line 25 see page 5, line 10 - page 6, line 1; claims; example 1	1
X	US 1 991 752 A (H.G.KITTREDGE) 19 February 1935 see the whole document	1,3
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 9244 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 92-364261 XP002036984 & SU 1 701 521 A (SOVIET CULTURE FUND CHUVASH SECT), 30 December 1991 see abstract	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 89-238850 XP002036985 & JP 01 174 401 A (DAIKEN KOGYO KK), 11 July 1989 see abstract	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8738 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 87-269312 XP002036986 & SU 1 288 063 A (ARKHANGELSK FOREST INST.), 7 February 1987 see abstract	1
A	WO 95 04111 A (M. RETTENBACHER ET AL) 9 February 1995 see claims 1,8,10,28,40	1-3,6

2 \_

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in	al Application No
	PCT/EP 97/01603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3942136 A	27-06-91	AT 396083 B CH 681013 A	25-05-93 31-12-92
NL 23392 A		NONE	
FR 2647388 A	30-11-90	NONE	
WO 9411167 A	26-05-94	AU 5573994 A	08-06-94
US 1991752 A	19-02-35	NONE	
WO 9504111 A	09-02-95	AT 399883 B AT 151293 A AU 7534094 A BR 9407204 A CA 2168221 A CN 1131957 A CZ 9600250 A EP 0712428 A HU 73824 A JP 9500924 T PL 312791 A	25-08-95 15-12-94 28-02-95 17-09-96 09-02-95 25-09-96 12-06-96 22-05-96 30-09-96 28-01-97 13-05-96





nales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01603

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 B27K3/15 B27K3/34 B27K3/36 B27K3/50 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

IPK 6 B27K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 39 42 136 A (D. WALDBACH-BERNHARDT) 1.3 27.Juni 1991 siehe das ganze Dokument X NL 23 392 A (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 1,2,5 15.Juli 1930 siehe Seite 1, Zeile 7 - Zeile 11 siehe Seite 1, Zeile 41 - Zeile 48; Beispiele 2,3 X FR 2 647 388 A (LAMELLUX-BOURDARIE) 1,2 30.November 1990 siehe das ganze Dokument -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentiamilie entnehmen \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L' Veröffendlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffendlichung von beronderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung mit einen Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist iou doer die aus einem anderen debnueren drums augegeben ist (wie ausgeführt)

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

kann nicht als auf erinndensten T auggen deruden der werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehren Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebrad dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 6.August 1997 26.08.97 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevoltmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Fel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Fletcher, A

(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  (ategone' Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.				
ategorie'	Bezeichnung der Veronteilunging, 30 n. c. 1			
	DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-123673 XP002036983 & JP 06 071 614 A (MOKUZAI SEINO KOGYO GIJUTSU KENKYU) , 15.März 1994 siehe Zusammenfassung	1,2		
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 83 (C-052), 18.Juli 1979 & JP 54 057532 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 9.Mai 1979, siehe Zusammenfassung	1,2		
<b>X</b> -	WO 94 11167 A (HUNGBAU KFT) 26.Mai 1994 siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 25 siehe Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 1; Ansprüche; Beispiel 1	1		
X	US 1 991 752 A (H.G.KITTREDGE) 19.Februar 1935 siehe das ganze Dokument	1,3		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9244 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 92-364261 XP002036984 & SU 1 701 521 A (SOVIET CULTURE FUND CHUVASH SECT) , 30.Dezember 1991 siehe Zusammenfassung			
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 89-238850 XP002036985 & JP 01 174 401 A (DAIKEN KOGYO KK), 11.Juli 1989 siehe Zusammenfassung			
<b>X</b>	DATABASE WPI Section Ch, Week 8738 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 87-269312 XP002036986 & SU 1 288 063 A (ARKHANGELSK FOREST INST.), 7.Februar 1987 siehe Zusammenfassung	1		
A	WO 95 04111 A (M. RETTENBACHER ET AL) 9. Februar 1995 siehe Ansprüche 1,8,10,28,40	1-3,6		



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlicht. \_ a, die zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen PCT/EP 97/01603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3942136 A	27-06-91	AT 396083 B CH 681013 A	25-05-93 31-12-92
NL 23392 A	,	KEINE	
FR 2647388 A	30-11-90	KEINE	
WO 9411167 A	26-05-94	AU 5573994 A	08-06-94
US 1991752 A	19-02-35	KEINE	
WO 9504111 A	09-02-95	AT 399883 B AT 151293 A AU 7534094 A BR 9407204 A CA 2168221 A CN 1131957 A CZ 9600250 A EP 0712428 A HU 73824 A JP 9500924 T PL 312791 A	25-08-95 15-12-94 28-02-95 17-09-96 09-02-95 25-09-96 12-06-96 22-05-96 30-09-96 28-01-97 13-05-96

(ia

12) PATENT 19) AUSTRALIAN PATENT OFFICE		(11) Application No. AU 199722930 B2 (10) Patent No. 711205		
(54)	Title Shaped body made of impregnated wood			
(51) <sup>6</sup>	International Patent Classification(s)  B27K 003/15 B27K 003/36  B27K 003/34 B27K 003/50			
(21)	Application No: 199722930	(22) Application Date: 1997 .03 .29		
(87)	WIPO No: W097/36720	•		
(30)	Priority Data			
(31)	Number (32) Date (33 582/96 1996 .04 .01 3166/96 1996 .12 .23	B) Country AT CH		
(43) (43) (44)	Publication Date: 1997 .10 .22 Publication Journal Date: 1997 .12 .18 Accepted Journal Date: 1999 .10 .07			
(71)	Applicant(s) Markus Rettenbacher; Norbert Mun	digler		
(72)	Inventor(s) Markus Rettenbacher; Norbert Mun	digler		
(74)	Agent/Attorney SPRUSON and FERGUSON, GPO Box 3898, SYDN	EY NSW 2001		
(56)	Related Art wo 94/11167 US 1991752 FR 2647388			

93

(w-12)

OPI DATE 22/10/97 APPLN. ID 22930/97 AOJP DATE 18/12/97 PCT NUMBER PCT/EP97/01603



(51) Internationale Patentkiassinkation ::

B27K 3/15, 3/34, 3/36, 3/50

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/36720

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

9. Oktober 1997 (09.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01603

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 1997 (29.03.97)

(30) Prioritätsdaten:

A 582/96 3166/96

1, April 1996 (01.04.96) AT 23. December 1996 (23.12.96) CH

(71)(72) Anmelder und Erfinder: RETTENBACHER, Markus [AT/AT]; Unterthumstrasse 138, A-5412 Puch (AT). MUNDIGLER, Norbert [AT/AT]; Hötzendorfgasse 3, A-3423 St. Andrä/Wördern (AT).

(74) Anwait: PATENTBÜRO BÜCHEL & PARTNER AG; Let-zanaweg 25, FL-9495 Triesen (LI).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES (Gebrauchsmuster), FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GE, GH, HU, IL, IS, IP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT (Gebrauchsmuster), RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: SHAPED BODY MADE OF IMPREGNATED WOOD

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER AUS IMPRÄGNIERTEM HOLZ

### (57) Abstract

The invention concerns a shaped body made of wood which is impregnated with a biodegradable polymer and/or solid natural resin or drying (setting) oil. Wax, fats, salts and/or flame-retardants can also be added to the impregnating agent. The shaped body is pre-heated to a temperature of between 100 and 150 °C, optionally placed under vacuum, and immersed in a melt of the impregnating composition. The shaped body remains in this melt - preferably at an excess pressure of between 3 and 20 bar, in particular between 8 and 120 bar for between 15 and 120 minutes, preferably for between 30 and 90 minutes. The shaped body is then removed from the melt and any remaining melt is eliminated from the surface of the shaped body which is finally cooled.

Ein Holz-Formkörper wird mit einem biologisch abbaubaren Polymer und/oder festern Naturharz, bzw. trocknendem (härtendem) Öl imprägniert. Dem Imprägnierungsmittel können auch Wachse, Pette, Salze und/oder Flammhemmnittel zugesetzt sein. Der Formkörper wird auf eine Temperatur von 100-150 °C vorgewärmt, gegebenenfalls unter Vakuum gesetzt und in die aus der Imprägnierungszusammensetzung gebildete Schmelze eingetaucht. Dort verbleibt er - vorzugsweise unter einem Überdruck von 3-20, insbesondere 8-12 bar - 15-120, vorzugsweise 30-90 Minuten lang, wird anschliessend aus der Schmelze entfernt, von ihr oberflächlich befreit und ausgekühlt.

### Shaped Body Made of Impregnated Wood

The invention relates to a shaped body made of impregnated solid wood. Since ancient times, wood has been impregnated with various substances, mainly as protection against fungi and insects, for reducing the water absorption or improving the swelling behaviour, for example with tar oil (for wood plaster), paraffin and waxes, or with mixtures of montan wax and synthetic resin solutions (alkyd resins), but the problem of removing the solvent (eg. trichloroethylene) from the impregnated solid wood persists. For the production of bearing discs, wood was also impregnated with lubricating oil.

This is better achieved, in particular for dimensional stabilisation and an increase in the hardness, with water-soluble phenol/formaldehyde or urea/formaldehyde resins; however, these generally only delay but do not suppress the swelling and on the other band result in a reduction in the tensile strength. They are therefore used as a rule only in the case of veneers, which are then optionally further processed as moulded laminated materials. In addition, the combination of wood with urea/formaldehyde resin, as well as with other plastics, leads to thermosetting materials which, after shaping and subsequent crosslinking, can no longer be thermoplastically shaped, and are no longer biodegradable and can therefore present a disposal problem.

The impregnation of veneers with dye and polyethylene glycol or polypropylene glycol and with an aqueous solution of starch, polyvinylpyrrolidone or polyvinyl acetate for the production of coloured laminates produced by bonding together individual veneers (JP-A54-117004 or JP-A55-034931) as well as the impregnation of only the cut edge of wood before the veneer peeling process for edge strengthening, once again with aqueous solutions of starch, gelatin, polyvinyl acetate, sodium alginate, polyvinylpyrrolidone, resol, melamine or urea resin, monomers, such as acrylic or methacrylic esters, styrene, vinyl acetate, acrylamide or acrylonitrile, etc. (JP-A54-02 6317), has also been disclosed.

Finally, the impregnation of wood or porous mineral materials with an aqueous polyvinyl acetate solution in vacuo and subsequent application of slightly super atmospheric pressure has also been disclosed, optionally wax and/or biocides being added (FR-A2505187).

Other publications, too, are concerned with the impregnation of wood parts with nonbiodegradable, polymerisable or crosslinking synthetic resins or linseed oil, frequently from solutions, with the stated disadvantages; these include in particular DE-A1-3942136, FR-A-2647388, 30 JP-A-6071614, JP-54 057 732, WO94/11167, US-A-1991752, SU-A1-1701521, JP-A-1174401, SU-A-1288063 and NL-A-23392.

However, all these methods for the production of impregnated shaped wood bodies have the disadvantage that the removal of the solvents used (including water) on the one hand is time-consuming and energy consumptive and on the other hand leaves behind a shaped body which is porous - even if to a lesser extent than previously.

•:•:

It is therefore the object of the invention to provide an impregnated, biodegradable shaped solid wood body whose pores are very substantially filled but which is relatively light and can be produced without special finishing, and overcomes the disadvantages of the conventional combinations of wood and plastics with respect to porosity, biodegradability and thermoplasticity. This object is surprisingly achieved for the first time, according to the invention, by a shaped body comprising impregnated solid

wood, characterised in that it was impregnated with at least one essentially solvent-free and thermoplastic substance or mixture which is or contains a biodegradable polymer, a natural resin and/or an ester of higher fatty acids with polyhydric alcohols, and which is solid up to 50°C but liquid above about 80°C and has a viscosity of less than 20dPas, expediently less than 10dPas, in particular 5 less than 1dPas, at a temperature between about 115 and about 155°C. In the shaped body according to the invention, it is preferred that the biodegradable polymer originates from the group consisting of the following substances: polyhydroxybutyric acids, polycaprolactiones, polylactic acids. polyesters based on diols and dicarboxylic acids, polyamides, polyesterurethanes; chemically modified, natural polymers, such as, for example, cellulose acetates; that the natural resin originates from the group consisting of the following substances: tall resin, dammar, copal and balsam resin; and that the fatty ester originates from the working up of tall oil to give tall resin. It is preferred that the impregnating agent furthermore contains a drying or semidrying (setting) oil, in particular blown (preoxidised) linseed oil or wood oil, optionally with the addition of a drying agent or at least one of the following substances: waxes, in particular Camauba wax, bees' wax, montan wax; lignin, higher alcohols; hardened or modified, animal and vegetable fats, for example hydrogenated vegetable fats and epoxidised oils; wool fat, tallow; salts of different fatty acids, such as, for example, stearic acid, behenic acid, lauric acid; flame retardants - the latter optionally with the addition of small amounts of a solubiliser, such as, for example, glycerol. In a preferred embodiment of the invention, the impregnating composition consists of

- 10- about 60% by weight of natural resin;

10-40, preferably 15-35% by weight of wax;

10-50, preferably 20-40% by weight of drying oil;

- 0.25-20% by weight of drying agent, in particular cobalt, zinc and manganese resinates, octanoates, linoleates and naphthenates; and

- 10-30, preferably 15-25% by weight of a biodegradable polymer.

The natural resin used is in particular a monomer from the group consisting of tall resin, dammar, copal; but also balsam resin or tall oil; as oil, in particular blown (preoxidised) linseed oil or wood oil, optionally with the addition of a drying agent (siccative); as fatty ester, in particular one which is obtained when tall oil is worked up to give tall resin.



For the purposes of the invention, the polymers, natural resins, oils or fatty esters chosen should be in particular those which are liquid at the loading temperature and preferably do not attack the wood. Substances which have a relatively low viscosity below the temperature at which the wood is attacked are particularly preferred. A person skilled in the art will choose a mixture of impregnating agents and any additives such that a solid wood part to be impregnated reaches the desired degree of penetration within an appropriate time depending on its porosity optionally with the use of a vacuum and/or pressure. For the purposes of the invention, "attack" is to be understood as meaning any undesired change in the properties, in particular discolouration; decomposition by chemical reaction, in particular in the case of extreme changes in the pH; swelling or shrinkage (where undesired); pore formation, etc. It is self-evident that some thermoplastic materials according to the invention may be suitable for impregnating specific wood types but not for others. For example, slight discolourations may still be acceptable in the case of darker woods; certain woods may be more insensitive than others to certain pH changes, etc.

In recent years, as a result of the discussion of the environment, a quantity of various biodegradable materials based on natural substances, including fossil sources, have been developed, among which many even exhibit hydrophilic character and, like many natural substances and in particular wood are capable of absorbing and releasing water. These materials contain certain percentages of water, depending an the relative ambient humidity, and are therefore more suitable for combination than plastic in the conventional sense. Their hydrophilic character also facilitates the penetration into the wood matrix, the properties of wood not being completely masked but merely supplemented.

The following substances may be mentioned as examples of biodegradable polymers: polyhydroxybutyric acids, polycaprolactones, polylactic acids, polyesters based on diols and dicarboxylic acids, polyamides, polyesterurethanes, chemically modified natural polymers, such as, for example, cellulose acetates.

Further additives, for example various fats, oils, waxes, as well as lignin or alcohols, in particular to the natural resins, oils or fatty esters are used for producing specific properties in the completely impregnated shaped solid wood bodies, without substantially limiting the thermoplasticity or biodegradability. In particular, hardened or modified, animal and vegetable tats, for example hydrogenated vegetable fats, epoxidised oils, wool fat, tallow as well as salts of various fatty acids, such as, for example, stearic acid, behenic acid, lauric acid, etc., may also be used.

Finally, various salts, such as, for example, phosphates, borates, sulphates, chlorides and silicates, may also be concomitantly used by introducing them with the melt into the wood structure. They have a positive effect an the reduction of the swelling and shrinkage behaviour, but also have 1st flame-retardant and/or fungicidal activity.

Glycerol, tee, is used as a "solvent" plasticiser or humectant; alkali metal and alkaline earth metal resinates act as drying agent, but also as wetting agents and emulsifiers and thus promote the penetration of the resins into the wood.

Some of the resins are preferably used in combination with wax and/or a drying oil, which are or become hard or solid and even brittle at room temperature but soften at higher temperatures and then

C04017

preferably have a significant viscosity gradient so that leading can still take place at temperatures at which wood is not attacked at all or is only slightly attacked. The brittleness of some of the stated substances is compensated by the tine distribution in the wood matrix.

The viscosity of the impregnating composition at the leading temperature should be less than 5 20dPas, expediently less than 10dPas (the viscosity of glycerol at room temperature), in particular less than 1dPas (water has 0.01dPas at room temperature) while the pores in solid wood are of the order et magnitude of a few µm, the resins or polymers according to the invention have a size of a few nm. The smaller the molecules, the more rapidly and more deeply do they penetrate into the wood. The largest in particular polymeric particles will penetrate only into the uppermost layers of the surface at the respective treatment temperature in the respective treatment time; however, it is exactly this which gives rise to the advantage that the surface properties of the shaped body according to the invention in particular with regard to hardness and visual appearance (eg. polishability) are improved without impairing the thermoplastic mouldability. Moreover, the diffusion of the smaller molecules from the interior at elevated temperature is effectively prevented.

Preferably used waxes are natural ones, such as, for example, Carnauba wax, bees' wax or montan wax. Waxes have even more advantageous processing conditions, such as a generally lower melting point and an even sharper viscosity gradient with increasing temperature. The combination of wax and resin exhibits good processing properties and end product properties since the unpleasant property of economical balsam resin, ie. being tacky at room temperature is compensated by the use of waxes. On the other hand, waxes alone tend to sweat at slightly elevated temperatures of use, which in turn is suppressed by the natural resins present in the mixture.

Linseed oil and wood oil are liquid even at room temperature prier to "drying" (curing by polymerisation), the viscosity decreasing further with increasing temperature. A linseed oil having a viscosity of 90dPas at room temperature exhibits a viscosity drop to 15dPas when the temperature is increased by only 30°C. This low viscosity in combination with the small molecular size since it is also initially a monomer considerably supports the impregnation process. The combination of such an oil with resin permits the production of virtually linoleum-like shaped bodies in a natural wood matrix.

For the catalytic acceleration of the polymerisation reaction (drying) of the oils used, so called metal soaps based on one or more metals (in combination), in particular cobalt, zinc and manganese resinates, octanoates, linoleates and naphthenates, are used as drying agents.

What was surprising in the case of the combination of biodegradable thermoplastics, some of them hydrophilic, and wood, a hydrophilic thermosetting plastic, was that it leads to products, shaped articles or materials in which the characteristic properties of wood, in particular with regard to the water absorption and release, biodegradability and mechanical properties, which are known to be excellent, are not lost. The wood additionally acquired the properties of thermoplasticity, improved surface and, in specific cases, faster biodegradability; completely novel fields of use have thus been opened up for such shaped articles.

The swelling and shrinkage of wood is a property which substantially limits its use in many cases, and is reduced by at least 50% by the process according to the invention. Consequently, the



expensive measures during processing, for example repeated gluing, tongue-and-groove joints and provision of expansion joints, are reduced.

The higher the temperatures chosen for impregnation of the solid wood parts, the better the vacuum which can be applied before the impregnation or the higher the air, gas or steam pressure which can be applied during or after the impregnation, the faster and mere complete is the penetration of the thermoplastic materials into the wood matrix.

For the production of the shaped bodies, various types of wood may be used, whether hard or soft wood or very thin-walled or thick wood parts are employed depends predominantly an the requirements of the end products. For example, eucalyptus and poplar wood, as fast-growing plantation timbers, are used predominantly for pulp production or as energy sources. Their rapid growth results in only a low total hardness and surface hardness. As a result of the treatment according to the invention, these woods can however also be used for high-quality applications, for example in the floor and window sector, and therefore replace more expensive high-quality natural timbers which are in increasingly short supply.

A good example of the improvement of the durability of wood is also the beech, which can be easily laden with the melts described and achieves a substantial improvement in durability, stability and also resistance to microorganisms.

Wood is by nature only very slightly thermoplastic. The shaped bodies according to the invention on the other hand can be subjected to conventional techniques of thermoplastic forming, such as embossing, pressing, bending and shaping, just as easily as the conventional plastics parts. This thermoplastic forming takes place substantially without destruction of the material wood structure, so that in certain cases the wood grain is even completely retained.

The properties of the shaped solid wood bodies according to the invention can be varied within wide limits by the choice of the type and amount of material and any additives and of the process parameters, such as temperature and pressure. Said properties include, for example, the rate of biodegradation, which can even be slowed down compared with wood by the use of slowly degradable substances, such as, for example, cellulose acetate. However, the density of the shaped articles, too, can be changed within a wide range. This ranges from very low loading of light wood (density 0.2t/m³) to a fully laden wood matrix with about 1.5t/m³. A frequently desired effect, especially in the case of soft wood parts, is the dramatic increase in the surface hardness by the incorporation of a material according to the invention into the wood matrix, so that, by their very nature, soft woods are also suitable for high-quality floors.

To counteract the disadvantage of the easy flammability of the wood parts laden with resins, waxes and possibly oils, flame retardants, such as, for example, ammonia phosphate and zinc borate, may be added to the leading melt, it being possible to use glycerol as a solubiliser.

A possible procedure would be complete immersion of the wood part preferably evacuated beforehand into the molten material and immediate application of super atmospheric pressure, which leads substantially more rapidly to the desired result of complete and uniform distribution et the thermoplastic material in the wood matrix. A further improvement of the impregnation process can be



achieved by predrying the shaped solid wood bodies, with the result that the liquid material is sucked even into relatively deep wood layers previously occupied by water molecules.

The shaped pieces thus obtained can be processed in the same way as wood and have the additional property of thermoplastic mouldability, although they can still be readily disposed of through biodegradability.

A wide field of use is open for the finished, possibly thermoplastically processible parts. Any number of further examples can be added to the fields of use such as packaging, furniture construction, flooring, vehicle construction and wood construction, interior finishing and toys.

### Example 1:

A 120mm long, 80mm wide and 20mm thick soft wood panel having a density of 420kg/m³ is heated to 120°C and immersed in a molten low molecular weight polycaprolactone from Union Carbide, at 150°C; a vacuum is applied for 15min. The panel is then removed from the melt and exposed to a gas pressure of 10bar in a pressure chamber for 30min to allow the polymeric, biodegradable material to penetrate into deeper wood layers. The panel can be permanently deformed at 170°C, steam having a supporting effect.

### Example 2:

Tall resin (Sacatan® 85 from Krems Chemie, softening temperature 80-85°C) is melted in an open vessel and brought to a temperature of 155°C. Wood parts 250mm long, 80mm wide and 15mm thick are introduced into this hot resin melt. This introduction is effected in a perforated basket which separates the individual pieces of wood from one another so that the total surface of each wood part is surrounded by liquid resin, the wood parts are kept below the liquid level and removal from the hot resin melt is possible.

After the introduction of the pieces of wood, heating of the wood parts causes the moisture contained to evaporate and the air contained to escape. This process lasts for about 15 minutes, while the temperature of the resin solution is kept at 150°C. The vessel is then closed and a gas pressure of 9bar is applied, which is intended to introduce the resin into deep wood layers. After pressure has been applied for 1 hour, it is relieved and the laden pieces of wood are removed from the still liquid resin (125°C) The amount of resin absorbed during this treatment can be determined by differential weighing:

worghing.				
Wood type	Weight before loadir	ng weight after loading gram	in % of resin, based or	% of resin, based on
Ash	136	1198	total weight	the weight of wood
Birch	259	400	31	46
Oak	152	169	35	54
Pine	266	466	10	111
Spruce	99	119	42	75
Alder	188		17	20
Lime	113	368	49	96
Beech		158	28	39
Fir	139	210	34	51
	284	293	3	3
Larch	196	201	2	12
Maple	284	436	34	53
Сћепу	361	411	12	14



The resin had become homogeneously distributed in the wood matrix. The wood could be readily subjected to the classical woodworking methods. The colour changes due to thermal stress and resin introduction (change of light scattering due to filling of wood cavities) an the wood differ according to wood type but are detectable in every type of wood. The finally laden wood part (planed) is still rated as slightly tacky. When the wood which was dry but still contained about 10% of residual moisture was introduced into the resin melt, a certain degree of foaming, caused by evaporation of the residual water and expulsion of the excess air, was observed, said foaming being not dissimilar to a "frying process" in the food industry. This behaviour can be reduced or completely eliminated it reduced pressure is applied in the treatment vessel and/or the wood parts are preheated preferably before immersion of the wood parts in the resin melt.

### Example 3:

While retaining the essential experimental conditions according to Example 2, the woad used was merely preheated to 150°C before being introduced into the resin melt. On the one hand, this results in predrying of the wood and, an the other hand, the air contained in the wood has escaped according to the temperature. The wood pretreated in this manner showed only very little or no foaming, and the pressure vessel could be closed immediately after introduction of the wood. The fear that this drying process might reduce the amount of resin loaded was not confirmed. The leading amounts found were virtually identical to these according to Example 2.

### Example 4:

To minimise the discolouration of the wood by the thermal stress, a balsam resin was used, which begins to soften at 60-65°C and has a low viscosity at 115°C. The wood was pretreated for one hour at 115°C and was introduced into the resin melt at the same temperature. A very short leading time of only 15min, but at a pressure of 15 bar, substantially reduced the discolouration of the wood. The amount at resin loaded corresponded substantially to the data of Example 2. However, what was rather unpleasant was the fact that the resin-laden wood parts are slightly tacky even at room temperature, which is probably associated with the low melting point of the balsam resin.

### Example 5:

As a negative example from the prior art, the wood parts described in Example 1 were laden under conditions similar to these in Example 1, but only with Camauba wax or with a montan wax 30 (melting point: 75°C) from Schlickum. The melting point was 155°C; the wood was predried for 60 minutes at 130°C; the temperature when the wood was removed was 120°C. The amount of wax absorbed corresponds approximately to that which had been found in the case of resin. During heating tests an the wax-laden pieces of wood, however, an unpleasantly rapid release of the liquid wax from the wood matrix was observed from about 80°C.

### Example 6:

To minimise the remaining disadvantages of the pure wax or pure resin impregnation of the wood, the two materials were combined with one another. Surprisingly, waxes and resins can be combined with one another without limits; they form a common, clear melt which has a common softening point. They can no longer be separated from one another even by cooling.



35

66% of tall resin (Sacetan® 85) and 34% of montan wax (Iscablend® 207 from Schlickum) were melted together and gave a softening temperature of about 80°C. The further condition for loading wood with this combination corresponded to the conditions mentioned in the preceding Examples. The amount loaded was comparable with the values stated in the Table of Example 2.

The laden pieces et wood thus obtained combined the positive properties of the variants laden only with resin or only with wax. The tacky impression of wood laden only with resin was sufficiently reduced by the use of wax; on the other hand, the release of melt from pure wax-laden pieces of wood an increasing the temperature is decisively reduced.

Wood type	Brinell hardness before loading	Brinell hardness after loading	Reduction of shrinkage in %	swelling	and
	parallel to	the fibres	T		
Ash	60	90	50		
Pine	40	70	40		
Alder	30	75	60		
Beech	70	95	70		
Spruce	30	55	30		_

### Example 7:

However, the disadvantage of thermoplastic materials whereby they emerge again in relatively large amounts from the wood when softening temperatures are exceeded can also be counteracted with the aid of drying oils. These are still present as monomers at the beginning of the process and accordingly diffuse readily into the wood matrix. They are then oxidised by the atmospheric oxygen, and the softening an increase of temperature is accordingly prevented.

A wood part was preheated at 130°C for 60min and introduced into a blown (preoxidised) linseed oil ("90 P" from Lechner and Crebert) preheated to 140°C. The other experimental conditions corresponded to Example 2. The wood was removed at 115°C. The following loading amounts were determined by differential measurement:

Wood type	weight before loading in	Weight after leading in	% of all based on total	% of all, based an the
	gram	gram		weight of wood
Ash_	127	187	32	47
Birch	258	382	32	48
Oak	135	140	4	4
Pine	175	305	43	74
Spruce	110	123	11	12
Alder	183	338	46	85
Lime	110	164	33	49
Fir	153	218	30	42
Larch	206	214	4	4
Maple	279	411	32	47

The wood parts were exposed to the air for a few weeks at room temperature so that superficial oxidation of the linseed oil could take place and the wood parts no longer felt tacky.

### Example 8:

To accelerate the incomplete long-lasting oxidation of the linseed oil, resins or metal salts of different resin acids and other drying agents are used for improving the hardness properties. The raw material composition of the biodegradable material mixture was 70% of linseed oil, 14% of zinc



resinate, 15% of rosin and 1% of cobalt octanoate. Said composition was heated to 150°C until a clear solution was obtained. The further working conditions for leading the wood corresponded to the preceding experiments.

The aim of this raw material mixture was to enable the raw materials, which are used for s linoleum production, to penetrate the wood matrix while still in liquid form or as thermoplastic substances and hence to combine the properties of wood and linoleum with one another or, so to speak, to enable the linoleum to form in the wood.

### Example 9:

A raw material mixture consisting of 30% of linseed oil, 15% of zinc resinate, 15% of rosin, 20% of Carnauba wax and 19% of biodegradable polyester (Skygreen®) and about 0.5% of manganese resinate is heated to 150°C so that a clear but coloured solution forms. The other loading conditions correspond to Example 2. The raw material combination gave end products having the following properties:

- Continuous further drying of the linseed oil even when the wood surface is damaged.
- The resin and wax content improves the hardness of the wood.
  - The wax content reduces the tack at the linseed oil and at the resin.
- Owing to its macromolecular structure, the polyester remains predominantly at the surface of the wood.

The pieces of wood are tested with respect to their Brinell hardness, perpendicular to the fibre 20 direction, in accordance with DIN EN 10003-1, and with respect to their flexural strength in accordance with DIN 52186:

Brinell hardness	Flexural strength		<del></del>
N/mm²		N/mm²	15000000
6.5			Increase %
11.1	69.5		
	03.3		15.4
	1210		
	1/1.0		37.7
		162	
	84.7	179	10.8
		149	100
38.1	59.4		7.0
	N/mm²	N/mm <sup>2</sup>   Increase %	N/mm²         Increase %         N/mm²           6.5         118           11.1         69.5         137           11.9         104           32.4         171.0         143           22.8         162           42.2         84.7         179           23.9         149

The laden wood pieces were introduced into a press which contained embossing plates already preheated to 140°C. The press was slowly closed and was kept at a moulding pressure of 50bar for 2min. The parts shaped in this manner had a wattle pattern embossed 2 mm deep, with intact, closed surface and undamaged edges. Pieces of wood thermoplastically moulded in this manner can be used, for example, as stair covering.

### Example 10:

In order further to improve the penetration of the polyester and to ensure the possibility at loading of relatively long pieces of wood too, the surface at the wood parts of this Example was perforated with very fine needles to a depth at about 3mm before their introduction into the molten raw materials. The treatment conditions, as well as the raw material composition, corresponded to the preceding Example. The depth of penetration of relatively high molecular weight, thermoplastic

.::

C04017

materials tee, can be accurately controlled by a very fine perforation. The perforation can be made in such a way that no surface damage is visible macroscopically, with this passibility, the "wood loading" can also be carried out for substantially larger wood dimensions and for timbers which by their very nature are poorly loadable.

### Example 11:

If it is wished to load solid wood completely with thermoplastic materials, the solid parts are evacuated prior to loading; without eliminating the vacuum, the procedure is effected as in Example 9 by introducing the melt described there in the evacuated loading vessel. A loading pressure of 9bar is then maintained for 1h at 150°C, with the result that the melt is particularly uniformly distributed even in the interior of the shaped body.

### Example 12:

If it is wished not to load solid wood quantitatively but only to modify the cell walls in order to influence in particular the swelling and shrinkage behaviour but not substantially to change the hardness, the following procedure is adopted:

The conditions and the raw material mixture correspond to Example 8. The still untreated wood introduced into the loading vessel was exposed to an air pressure of 4bar for 15min before introduction of the molten material and the procedure is then continued without pressure reduction as in Example 8. The impregnation pressure is set at 15bar and is maintained for 100min. As a result of the "prestressing" of the wood parts under pressure, after the pressure has been let down the liquid raw material components, too, are forced out by the escape of the compressed air, and filling of the wood cavities is thus prevented. Only the cell walls are laden with the substances. Subsequent plastic forming of the solid wood parts can thus be carried out more easily, particularly when only the surface is to be further shaped by embossing ie. by displacement or compaction of specific parts.

### Example 13:

The combination of natural resin, wax and a biodegradable polyester, for example in the form of a polylactide, is also particularly preferred. The loading melt consists of 65% of Erkazit 415 (from Kraemer), 25% of IscoBlend 231 (from Schlickum) and 10% of ECOPLA (from Cargill). The loading conditions correspond to the preceding Examples. The polylactide is deposited as a cohesive coating over the wood surface with only a small (2mm) depth of penetration.

### Example 14:

The so-called fixing of the "swollen" wood structure by the displacement of the water and simultaneous incorporation of thermoplastic materials in the cell structure of the wood results in substantially reduced swelling and shrinkage behaviour.

The following behaviour is chosen for achieving this:

30

Before introduction into the melt, the wood parts are conditioned in such a way that the so-called fibre saturation point (water content between 12 and 20% by weight of water, depending on the type of wood) is reached. The melt composition corresponds to Example 9. The melt temperature is 140 degrees Celsius. The wood parts are introduced rapidly into the melt, without preheating. The

### The claims defining the invention are as follows:

- Shaped body comprising impregnated solid wood, characterised in that it was impregnated with at least one essentially solvent-free and thermoplastic substance or mixture which is or contains a biodegradable polymer, a natural resin and/or an ester of higher fatty acids with polyhydric alcohols, and which is solid up to 50°C but liquid above about 80°C and has a viscosity of less than 20dPas, at a temperature between about 115 and about 155°C.
- 2. Shaped body according to claim 1, characterised in that the at least one essentially solvent-free and thermoplastic substance or mixture has a viscosity of less than 10dPas.
- 3. Shaped body according to claim 1, characterised in that the at least one essentially solvent-free and thermoplastic substance or mixture has a viscosity of less than 1dPas.
  - 4. Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the biodegradable polymer originates from the group consisting of the following substances: polyhydroxybutyric acids, polycaprolactones, polylactic acids, polyesters based on diols and dicarboxylic acids, polyamides, polyesterurethanes; chemically modified, natural polymers.
- Shaped body according to claim 4, characterised in that the biodegradable polymer originates from cellulose acetales.
- 6. Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the natural resin originates from the group consisting of the following substances: tall resin, dammar, copal and balsam resin.
- 7. Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the fatty ester originates from the working up of tall oil to give tall resin.
- 8. Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the impregnating agent furthermore contains a drying or semidrying (setting) oil optionally with the addition of a drying agent.
- 9. Shaped body according to claim 8, characterised in that the drying or semidrying (setting) oil is blown (preoxidised) linseed oil or wood oil.
- 10. Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the impregnating agent furthermore contains at least one of the following substances: waxes, lignin, higher alcohols; hardened or modified, animal and vegetable fats; wool fat, tallow; salts of different fatty acids, flame retardants the latter optionally with the addition of small amounts of a solubiliser.
  - 11. Shaped body according to claim 10, characterised in that the waxes are Carnauba wax, bees' wax, montan wax.
  - 12. Shaped body according to claim 10, characterised in that the hardened or modified, animal and vegetable fats are hydrogenated vegetable fats and epoxidised oils.
- 35 13. Shaped body according to claim 10, characterised in that the salts of different fatty acids are salts of stearic acid, behenic acid, lauric acid.
  - 14. Shaped body according to claim 10, characterised in that the solubiliser is glycerol.
  - Shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the impregnating composition consists of
    - 10- about 60% by weight of natural resin;



C0415

- 10-40% by weight of wax;
- 10-50% by weight of drying oil;
- 0.25-20% by weight of drying agent; and
- 10-30% by weight of a biodegradable polymer.
- 5 16. Shaped body according to claim 15, characterised in that the impregnating composition contains 15-35% by weight of wax.
- 17. Shaped body according to claim 15, characterised in that the impregnating composition contains 20-40% by weight of drying oil.
- 18. Shaped body according to claim 15, characterised in that the drying agentis cobalt, zinc and manganese resinates, octanoates, linoleates and naphthenates.
  - 19. Shaped body according to claim 15, characterised in that the impregnating composition contains 15-25% by weight of a biodegradable polymer.
  - 20. Shaped body comprising impregnated solid wood, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the examples but excluding the comparative examples.
  - 21. Process for the production of a shaped body according to any one of the preceding claims, characterised in that the wood part is immersed in the melt formed from the impregnating composition and is left under pressure and temperature for 10-120 minutes, and is then removed from the melt, optionally freed superficially from said melt and finally cooled.
- 22. Process according to claim 21, characterised in that the wood part is preheated to a 20 temperature of 100-150°C.
  - 23. Process according to claim 21, characterised in that the wood part is left under pressure and temperature for 30-90 minutes.
  - 24. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the melt with the wood part is placed under vacuum and/or is then brought to a super atmospheric pressure of 1-100
  - 25. Process according to claim 24, characterised in that the melt with the wood part is brought to a super atmospheric pressure of 2-20bar.
  - 26. Process for the production of a shaped body, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the examples but excluding the comparative examples.
  - 27. The use of a shaped body according to any of claims 1 to 20 for the production of solid wood parts which can be moulded by a thermoplastic method.

Dated 21 September 1998
MARKUS RETTENBACHER
NORBERT MUNDUGLER

Patent Attorneys for the Applicant/Nominated Person

SPRUSON&FERGUSON

TOFF CE

C04484